

DOCKET NO.: 265530US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Hideki ISHIHARA, et al.  
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION  
FILED: HERewith  
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/10136  
INTERNATIONAL FILING DATE: August 8, 2003  
FOR: FRAGRANCE COMPOSITION

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

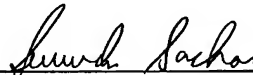
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-234104	09 August 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/10136. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

Rec'd PCT/PTO 04 FEB 2005

CT/JP03/10136

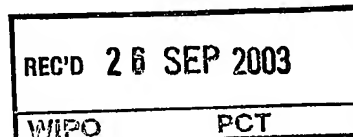
日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10/523814  
08.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 8月 9日



出願番号  
Application Number: 特願2002-234104  
[ST. 10/C]: [JP2002-234104]

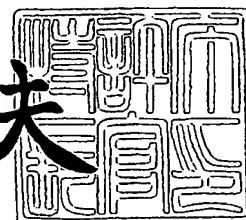
出願人  
Applicant(s): 花王株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P03821408

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A61K 7/46

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

    【氏名】 石原 秀貴

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

    【氏名】 藤原 裕久

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

    【氏名】 高田 昌浩

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

    【氏名】 寺▲崎▼博幸

【特許出願人】

    【識別番号】 000000918

    【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

    【識別番号】 110000084

    【氏名又は名称】 特許業務法人アルガ特許事務所

    【代表者】 有賀 三幸

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 164232

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 香料組成物

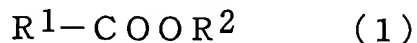
【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分 (A) 及び (B)、又は (A) 及び (C)、又は (A)、(B) 及び (C) を含有し、pH1～5の毛髪化粧料に配合される香料組成物。

(A) ムスク類 0.1～70重量%、

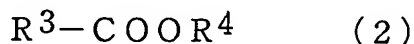
(B) 下記 (i)～(v) から選ばれる化合物の1種以上 0.001～80重量%

(i) 式 (1)



(式中、 $R^1$ は炭素数2～14の炭化水素基であって、炭素-炭素結合の間に酸素原子又は窒素原子が挿入されていてもよい直鎖、分岐鎖又は環状の基を示し； $R^2$ は炭素数1～15の炭化水素基であって、炭素-炭素結合の間に酸素原子又は窒素原子が挿入されていてもよい直鎖、分岐鎖又は環状の基を示す)で表される化合物、

(ii) 式 (2)



(式中、 $R^3$ は水素原子又はメチル基を示し； $R^4$ は式 (2) 中のエステル基のエーテル結合の $\alpha$ -炭素又は $\beta$ -炭素が分岐鎖を有する炭化水素基又は環状炭化水素基を示す)で表される化合物、

(iii) 総炭素数5～14のラクトン類、

(iv) 環状又は鎖状骨格を有する総炭素数5～14のケトン化合物、

(v) 総炭素数5～14のアルデヒド類、

(C) 総炭素数5～15の炭化水素 0.01～90重量%。

【請求項2】 さらに成分 (D) 硫黄含有化合物を0.00001～1重量%含有するものである請求項1記載の香料組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の香料組成物を含有するpH1～5の毛髪

化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はpH1～5の毛髪化粧料に配合した場合でも、酸臭に対するマスキング効果が高く、高温での長期保存安定性も良好な香料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来の毛髪化粧料は、通常、pHが中性領域にあり、酸はほとんど配合されていないため、基剤による酸臭はほとんど問題にならなかった。また毛髪化粧料に配合される香料も酸性領域における安定性は問題にされなかった。

【0003】

近年、消費者のニーズの変更に伴い、機能付与のために毛髪化粧料を酸性領域にする開発が行われている。酸性毛髪化粧料は独特の酸臭が生じる。そのため、このような酸性の毛髪化粧料の基剤の臭いに対するマスキングが必要になった。

【0004】

一方、酸性の毛髪化粧料は、低いpHであるために、従来の毛髪化粧料に配合された香料をそのまま配合すると、加水分解等が生じて、臭いのバランスが崩れ、異臭が発生するという問題が生じていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】

そこで本発明者は、種々検討したところ、一定量のムスク類と特定の化学構造を有する成分とを組み合わせると、酸性の毛髪化粧料独特の臭いをマスキングでき、かつ長期安定性にも優れた香料組成物が得られることを見出した。

【0006】

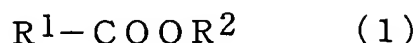
すなわち、本発明は、次の成分（A）及び（B）、又は（A）及び（C）、又は（A）、（B）及び（C）を含有し、pH1～5の毛髪化粧料に配合される香料組成物を提供するものである。

（A）ムスク類            0.1～70重量%、

(B) 下記 (i) ~ (v) から選ばれる化合物の 1 種以上 0.001 ~ 80 重量%

(i) 式 (1)

【0007】



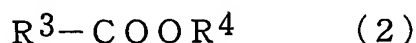
【0008】

(式中、 $R^1$ は炭素数 2 ~ 14 の炭化水素基であって、炭素-炭素結合の間に酸素原子又は窒素原子が挿入されていてもよい直鎖、分岐鎖又は環状の基を示し;  
 $R^2$ は炭素数 1 ~ 15 の炭化水素基であって、炭素-炭素結合の間に酸素原子又は窒素原子が挿入されていてもよい直鎖、分岐鎖又は環状の基を示す)

で表される化合物、

(ii) 式 (2)

【0009】



【0010】

(式中、 $R^3$ は水素原子又はメチル基を示し; $R^4$ は式 (2) 中のエステル基のエーテル結合の  $\alpha$ -炭素又は  $\beta$ -炭素が分岐鎖を有する炭化水素基又は環状炭化水素基を示す)

で表される化合物、

(iii) 総炭素数 5 ~ 14 のラクトン類、

(iv) 環状又は鎖状骨格を有する総炭素数 5 ~ 14 のケトン化合物、

(v) 総炭素数 5 ~ 14 のアルデヒド類、

(C) 総炭素数 5 ~ 15 の炭化水素 0.01 ~ 90 重量%。

また、本発明は、上記香料組成物を含有する pH1 ~ 5 の毛髪化粧料を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明香料組成物に用いられる成分 (A) のムスク類としては、合成ムスクが挙げられる。具体的にはムスコン、ジベトン、シクロペンタデカノン、5-シク

ロヘキサデセン-1-オン、シクロペンタデカノリド、アンブレトリド、12-ケトシクロペンタデカノリド、シクロヘキサデカノリド、7-シクロヘキサデカノリド、12-オキサー-16-ヘキサデカノリド、11-オキサー-16-ヘキサデカノリド、10-オキサー-16-ヘキサデカノリド、エチレンブラシレート、3-メチルシクロペンタデセノン（ムセノン、NF）、シクロペンタデセノリド（pentalide）、エチレンジデカンジオエート、ムスクケトン、6-アセチルヘキサメチルインダン（ファントリド；Polaks Frutal商品名）、4-アセチルジメチル- $\epsilon$ -ブチルインダン（セレストリド；IFF商品名）、5-アセチルテトラメチルイソプロピルインダン（トラセオライド；Quest商品名）、6-アセチルヘキサテトラリン（トナリド；Polaks Frutal商品名）、テトラメチル-6-エチル-7-アセチル-テトラヒドロナフタレン（ベルサリド；Givaudan-Roure商品名）、ホルミルエチルテトラメチルテトラリン、アセチルジメチルテトラヒドロベンズインダノン（ビタライド；高砂香料工業（株）商品名）、ヘキサメチルヘキサヒドロシクロペンタベンゾピラン（ガラクソリド；IFF商品名）、3-メチルシクロペンタデセノン（ムセノン；Firmenich）等が挙げられる。これらの合成ムスクのうち、ムスコン、アンブレトリド、エチレンブラシレート、ムスクケトン、3-メチルシクロペンタデセノン（ムセノン、NF）、シクロペンタデセノリド（pentalide）、ヘキサメチルヘキサヒドロシクロペンタベンゾピラン（ガラクソリド；IFF商品名）、3-メチルシクロペンタデセノン（ムセノン；Firmenich）が特に好ましい。

#### 【0012】

ムスク類の含有量は、酸臭のマスキングに十分な量と他の素材との香りの調和を図り、香りに柔らかさを出す観点から、香料組成物中0.1～70重量%、さらに1～50重量%、特に2～40重量%が好ましい。

#### 【0013】

本発明に用いられる成分（B）は、前記（i）～（v）から選ばれる化合物の1種以上であるが、2種以上の化合物を組み合わせるのが特に好ましい。

#### 【0014】

成分（B）（i）式（1）中、 $R^1$ 及び $R^2$ で示される基としては、直鎖、分岐



鎖又は環状の炭化水素基及び炭素-炭素結合の間に酸素原子又は窒素原子が挿入された直鎖、分岐鎖又は環状の炭化水素基を有する基が挙げられる。ここで、炭化水素基には飽和及び不飽和のものが含まれ、環状炭化水素には、飽和、不飽和及び芳香族の環状炭化水素基が含まれる。また、炭素-炭素結合の間に挿入される原子としては、酸素原子、窒素原子が挙げられるが、酸素原子が好ましい。酸素原子を含む好ましい結合形態は鎖状エーテル及び環状エーテルを含むエーテル結合である。このうち  $R^1$  は炭素数 2 ~ 14 のものであり、 $R^2$  は炭素数 1 ~ 15 のものである。

#### 【0015】

$R^1$  及び  $R^2$  の好ましい例としては、アルキル基、アルケニル基、環状炭化水素基、環状炭化水素基-アルキル基、環状炭化水素基-アルケニル基、芳香族炭化水素基、芳香族炭化水素-アルキル基、芳香族炭化水素-アルケニル基、モノ又はテルペン系基が挙げられる。

#### 【0016】

式 (1) の化合物の例としては、テルペン系エステル類、脂肪族エステル類、芳香族エステル類が挙げられる。式 (1) のテルペン系エステル類の例としては、プロピオン酸シトロネリル、プロピオン酸ゲラニル、プロピオン酸リナリル、プロピオン酸テルピニル、プロピオン酸ロジニル、プロピオン酸ネリル、プロピオン酸カルビル、プロピオン酸メンチル、プロピオン酸ボルニル、プロピオン酸イソボルニル、酪酸リナリル、酪酸ゲラニル、酪酸シトロネリル、酪酸ロジニル、酪酸ネリル、酪酸テルペニル、酪酸サンタリル、イソ酪酸シトロネリル、イソ酪酸ゲラニル、イソ酪酸リナリル、イソ酪酸ロジニル、イソ酪酸ネリル、イソ酪酸テルピニル、イソ吉草酸リナリル、イソ吉草酸シトロネリル、イソ吉草酸ゲラニル、イソ吉草酸メンチル、イソ吉草酸テルピニル、ヘキサン酸リナリル、ヘキサン酸シトロネリル、ヘキサン酸ゲラニル、オクタン酸リナリル、チグリン酸シトロネリル、安息香酸ゲラニル、安息香酸リナリル、フェニル酢酸ゲラニル、フェニル酢酸シトロネリル、フェニル酢酸ロジニル、フェニル酢酸メンチル、桂皮酸リナリル、チグリン酸シトロネリル、チグリン酸ゲラニル、ゲラン酸メチル、ゲラン酸エチル、シクロゲラン酸メチル、シクロゲラン酸エチル、シュウ酸エチ

ルシトロネリル等が挙げられる。

【0017】

式(1)の脂肪族エステル類としてはプロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸アリル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸イソアミル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸シス-3-ヘキセニル、プロピオン酸トランス-2-ヘキセニル、プロピオン酸デセニル、プロピオン酸トリシクロデセニル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸アリル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、酪酸アミル、酪酸イソアミル、酪酸ヘキシル、酪酸ヘプチル、酪酸シス-3-ヘキセニル、酪酸トランス-2-ヘキセニル、酪酸オクチル、プロピレングリコールジブチレート、酪酸シクロヘキシル、酪酸テトラヒドロフルフリル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、イソ酪酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、イソ酪酸イソアミル、イソ酪酸ヘキシル、イソ酪酸シス-3-ヘキセニル、イソ酪酸2,4-ヘキサジエニル、イソ酪酸1,3-ジメチル-3-ブテニル、イソ酪酸オクチル、イソ酪酸トリシクロデセニル、2-メチル酪酸メチル、2-メチル酪酸エチル、2-メチル酪酸2-メチルブチル、2-メチル酪酸ヘキシル、2-メチル酪酸シス-3-ヘキセニル、2-エチル酪酸アリル、3-ヒドロキシ酪酸エチル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸プロピル、吉草酸ブチル、吉草酸イソブチル、吉草酸アミル、吉草酸シス-3-ヘキセニル、イソ吉草酸メチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸プロピル、イソ吉草酸イソプロピル、イソ吉草酸アリル、イソ吉草酸ブチル、イソ吉草酸イソブチル、イソ吉草酸イソアミル、イソ吉草酸2-メチルブチル、イソ吉草酸ヘキシル、イソ吉草酸ヘプチル、エチルトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-2-イルカルボキシレート(フルテート; KAO)、エチル2-シクロヘキシルプロピオネート(ポアレネート; KAO)等が挙げられる。好ましくは、プロピオン酸ブチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、酪酸アミル、酪酸イソアミル、酪酸シス-3-ヘキセニル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、2-メチル酪酸エチル、2-メチル酪酸2-メチルブチル、吉草酸エチル、吉草酸ブチル、吉草酸イソブチル、吉草酸アミル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草

酸ブチル、イソ吉草酸イソブチル、イソ吉草酸イソアミル、イソ吉草酸 2-メチルブチル、エチル トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-2-イル カルボキシレート(フルテート; KAO)、エチル 2-シクロヘキシルプロピオネート (ポアレネート; KAO) である。

### 【0018】

式(1)の芳香族エステル類としては、ベンジルアセト酢酸エチル、プロピオン酸ベンジル、プロピオン酸スチラリル、プロピオン酸アニシル、プロピオン酸フェニルエチル、プロピオン酸シンナミル、プロピオン酸フェニルプロピル、プロピオン酸ジメチルベンジルカルビニル、プロピオン酸フェノキシエチル、プロピレングリコールジプロピオネート、3-ヒドロキシ-3-フェニルプロピオン酸エチル、フランプロピオン酸イソブチル、酪酸ベンジル、酪酸シンナミル、酪酸フェニルエチル、酪酸ジメチルベンジルカルビニル、イソ酪酸ベンジル、イソ酪酸 p-クレジル、イソ酪酸シンナミル、イソ酪酸フェニルエチル、イソ酪酸フェノキシエチル、イソ酪酸フェニルプロピル、イソ酪酸スチラリル、イソ酪酸ジメチルベンジルカルビニル、イソ酪酸ジメチルフェニルエチルカルビニル、イソ酪酸デカヒドロ-β-ナフチル、2-メチル酪酸ベンジル、2-メチル酪酸フェニルエチル、吉草酸ベンジル、吉草酸フェニルエチル、吉草酸フルフリル、イソ吉草酸ベンジル、イソ吉草酸シンナミル、イソ吉草酸フェニルエチル、イソ吉草酸フェニルプロピル、ヘキサン酸ベンジル、オクタン酸ベンジル、オクタン酸フェニルエチル、オクタン酸 p-クレジル、ノナン酸フェニルエチル、ドデカン酸ベンジル (ラウリン酸ベンジル)、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸イソプロピル、安息香酸アリル、安息香酸イソブチル、安息香酸イソアミル、安息香酸プレニル、安息香酸ヘキシル、安息香酸シス-3-ヘキセニル、安息香酸ベンジル、安息香酸フェニルエチル、o-メトキシ安息香酸エチル、ジヒドロキシジメチル安息香酸メチル、フェニル酢酸メチル、フェニル酢酸エチル、フェニル酢酸プロピル、フェニル酢酸イソプロピル、フェニル酢酸ブチル、フェニル酢酸イソブチル、フェニル酢酸イソアミル、フェニル酢酸ヘキシル、フェニル酢酸シス-3-ヘキセニル、フェニル酢酸ベンジル、フェニル酢酸フェニルエチル、フェニル酢酸 p-クレジル、フェニル酢酸オイゲニル、フェ

ニル酢酸イソオイゲニル、桂皮酸メチル、桂皮酸エチル、桂皮酸プロピル、桂皮酸イソプロピル、桂皮酸アリル、桂皮酸イソブチル、桂皮酸イソアミル、桂皮酸ベンジル、桂皮酸シンナミル、桂皮酸フェニルエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、サリチル酸メチル、サリチル酸エチル、サリチル酸ブチル、サリチル酸イソブチル、サリチル酸アミル、サリチル酸イソアミル、サリチル酸アリル、サリチル酸ヘキシル、サリチル酸シス-3-ヘキセニル、サリチル酸シクロヘキシル、サリチル酸フェニル、サリチル酸ベンジル、サリチル酸フェニルエチル、サリチル酸p-クレジル、フェノキシ酢酸アリル、フェニルプロピオン酸エチル、チグリン酸ベンジル、チグリン酸フェニルエチル、チグリン酸シンナミル、アンゲリカ酸ベンジル、アンゲリカ酸フェニルエチル、アンゲリカ酸シンナミル、アンゲリカ酸フェニル等が挙げられる。

好ましくは、イソ吉草酸ベンジル、イソ吉草酸シンナミル、イソ吉草酸フェニルエチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸イソプロピル、安息香酸アリル、安息香酸イソブチル、安息香酸イソアミル、安息香酸プレニル、安息香酸ヘキシル、安息香酸シス-3-ヘキセニル、安息香酸ベンジル、安息香酸フェニルエチル、桂皮酸メチル、桂皮酸エチル、サリチル酸メチル、サリチル酸エチル、サリチル酸アミル、サリチル酸イソアミル、サリチル酸ヘキシル、サリチル酸シス-3-ヘキセニルである。

#### 【0019】

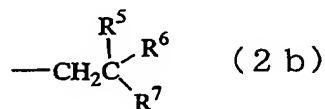
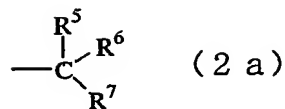
成分(B)(i)の含有量は香料組成物中0.001~80重量%、好ましくは1~80重量%、特に好ましくは、1.5~60重量%である。

#### 【0020】

成分(B)(ii)式(2)中、R<sup>4</sup>で示される、エステル基のエーテル結合の $\alpha$ -炭素又は $\beta$ -炭素が分岐鎖を有する炭化水素基又は環状炭化水素としては、次の式(2a)又は(2b)で示される基が挙げられる。

#### 【0021】

## 【化1】



## 【0022】

(式中、R<sup>5</sup>は水素原子又は、炭素数1～14のアルキルもしくは、アルケニル基を示すか、あるいはR<sup>6</sup>もしくはR<sup>7</sup>の炭素原子との間に不飽和結合を形成し、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>はそれぞれ炭素数1～14のアルキル又はアルケニル基を示すか、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>が一緒になって炭素数4～8の飽和又は不飽和の環状炭化水素基（ここで環状炭化水素はアルキル又はアルケニル基が置換していてもよい）を形成する。）

## 【0023】

式(2)の化合物の例としては、ギ酸又は酢酸のテルペン系エステル類、ギ酸又は酢酸の脂肪族エステル類及びギ酸又は酢酸の芳香族エステル類が挙げられる。式(2)のギ酸又は酢酸のテルペン系エステル類としては、ギ酸リナリル、ギ酸シトロネリル、ギ酸ゲラニル、ギ酸ネリル、ギ酸ロジニル、ギ酸テルピニル、ギ酸セドリル、ギ酸カリオフィレン、酢酸オシメニル、酢酸シトロネリル、酢酸ラバンジュリル、酢酸イソジヒドロラバンジュリル、酢酸ネロリドール、酢酸ゲラニル、酢酸リナリル、酢酸ミルセニル、酢酸ジヒドロミルセニル、酢酸ロジニル、酢酸ネリル、酢酸テトラヒドロムゴール、酢酸エチルリナリル、酢酸カルビル、酢酸ジヒドロカルビル、酢酸ジヒドロクミニル、酢酸テルピニル、酢酸ジヒドロタービニル、酢酸イソプレゴール、酢酸メンチル、酢酸ジヒドロテルペニル（酢酸メンタニル）、酢酸シトリル、酢酸ミルテニル、酢酸ノピル、酢酸フェンキル、酢酸n-ボルニル、酢酸イソボルニル、酢酸グアイル、酢酸セドリル、酢酸ベンベリル、カリオフィレンアセテート、酢酸サンタリル、酢酸ベチベリル、酢酸グアヤック等が挙げられる。好ましくは、酢酸リナリルである。

## 【0024】

ギ酸又は酢酸の脂肪族エステル類としては、アファルマート（IFF商品名）、ギ酸オキシオクタリン、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸3-オクチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸p-tert-ブチルシクロヘキシル、酢酸2,4-ジメチル-3-シクロヘキセニルメチル、酢酸 $\alpha$ , 3, 3-トリメチルシクロヘキサンメチル（ロザムスク；IFF商品名）、酢酸o-tert-ブチルシクロヘキシル、酢酸1-エチルシクロヘキシル、酢酸トリシクロデセニル、酢酸2,4-ジメチル-シクロヘキセン-1-メタニル（フロラレート；IFF商品名）、酢酸デカヒドロ- $\beta$ -ナフチル、1-アセトキシ-2-sec-ブチル-1-ビニルシクロヘキサン、酢酸トリシクロデシル、酢酸テトラヒドロフルフリル、酢酸3-ペンチルテトラヒドロピラニル（ジャスマール；IFF商品名）、酢酸5-メチル-3-ブチルテトラヒドロピラニル（ジャスメリア；IFF商品名）、アセト酢酸エチル、2-ヘキシルアセト酢酸エチル、シクロペンチリデン酢酸メチル、シクロヘキシル酢酸アリル、シクロヘキセニル酢酸イソプロピル、o-tert-ブチルシクロヘキシルアセテート等が挙げられる。好ましくは、酢酸トリシクロデセニル、o-tert-ブチルシクロヘキシルアセテートである。

## 【0025】

ギ酸又は酢酸の芳香族エステル類としては、ギ酸ベンジル、酢酸メチルフェニルカルビニル、酢酸スチラリル、酢酸p-メチルベンジル、酢酸アニシル、酢酸ピペロニル、アセチルバニリン、ローズフェノン、酢酸ヒドラトロピル、酢酸2,4-ジメチルベンジル、酢酸クミニル、酢酸ジメチルベンジルカルビニル、酢酸ヘリオトロピル、酢酸オイゲノール、酢酸イソオイゲノール、フェニルグリコールジアセテート、酢酸ジメチルフェニルカルビニル、酢酸フェニルエチルメチルエチルカルビニル、ベチコールアセテート、酢酸 $\alpha$ -アミルシンナミル、酢酸デカヒドロ- $\beta$ -ナフチル、酢酸フルフリル等が挙げられる。

## 【0026】

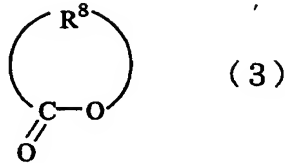
成分(B)(ii)の含有量は、香料組成物中0.001~80重量%、好ましくは1~80重量%、特に好ましくは1.5~60重量%である。

## 【0027】

成分 (B) (iii) ラクトン類としては、総炭素数 5 ～ 14 のラクトン類、例えば式 (3)

【0028】

【化 2】



【0029】

(式中、 $R^8$ は炭素数 4 ～ 13 の炭化水素基を示す)  
で表される化合物が挙げられる。

【0030】

式 (3) 中、 $R^8$ で示される炭化水素基としては、直鎖又は分岐鎖の炭化水素であって、一部に環状炭化水素基が含まれていてもよい。具体的には、直鎖又は分岐鎖のアルキレン基、アルケニレン基が挙げられ、芳香環を含んでいてもよい。

【0031】

式 (3) の化合物の例としては、 $\gamma$ -ブチロラクロン、 $\gamma$ -バレロラクトン、アンゲリカラクトン、 $\gamma$ -ヘキサラクトン、 $\gamma$ -ヘプタラクトン、 $\gamma$ -オクタラクトン、 $\gamma$ -ノナラクトン、3-メチル-4-オクタノライド (ウイスキーラクトン)、 $\gamma$ -デカラクトン、 $\gamma$ -ウンデカラクトン、 $\gamma$ -ドデカラクトン、 $\gamma$ -ジャスモラクトン (7-デセノラクトン)、 $\delta$ -ヘキサラクトン、4, 6, 6 (4, 4, 6) -トリメチルテトラヒドロピラン-2-オン、 $\delta$ -オクタラクトン、 $\delta$ -ノナラクトン、2H-1-ベンゾピラン-2-オン、 $\delta$ -デカラクトン、 $\delta$ -2-デセノラクトン、 $\delta$ -ウンデカラクトン、 $\delta$ -ドデカラクトン、 $\delta$ -トリデカラクトン、 $\delta$ -テトラデカラクトン、ラクトスカトン、 $\epsilon$ -デカラクトン、 $\epsilon$ -ドデカラクトン、シクロヘキシルラクトン、ジャスミンラクトン、シスジャスモンラクトン、メチル $\gamma$ -デカラクトン、テトラヒドロ-6-(3-ペンテニル)-2H-ピラン-2-オン、(E)-デカ-8-エン-5-オリド (ジャス

モラリトン; Firmenich商品名)、テトラヒドロ-6-(3-ヘキセニル)-2H-ピラン-2-オン、(Z)-ウンデカ-8-エン-5-オリド(ジャスモラクトン; Bedoukian商品名)、メンタラクトン、メチルジヒドロシヤスモネート等が挙げられる。好ましくは、 $\gamma$ -オクタラクトン、 $\gamma$ -ノナラクトン、 $\gamma$ -デカラクトン、 $\gamma$ -ウンデカラクトン、 $\gamma$ -ドデカラクトン、 $\gamma$ -ジャスモラクトン(7-デセノラクトン)、 $\delta$ -オクタラクトン、 $\delta$ -ノナラクトン、2H-1-ベンゾピラン-2-オン、 $\delta$ -デカラクトン、 $\delta$ -2-デセノラクトン、 $\delta$ -ウンデカラクトンが挙げられる。

#### 【0032】

成分(B)(iii)の含有量は、香料組成物中0.001~80重量%、好ましくは0.001~60重量%、特に好ましくは0.002~40重量%である。

#### 【0033】

成分(B)(iv)環状又は鎖状骨格を有する総炭素数5~14のケトン化合物としては、テルペン系ケトン類、脂肪族鎖状ケトン類、脂肪族環状ケトン類が挙げられる。

#### 【0034】

テルペン系ケトン類としては、カンファー、カルボン、ジヒドロカルボン、ブレゴン、メントン、ピペリテノン、ジオスフェノール、フェンコン、ペルペノン、ゲラニルアセトン、ファルネシルアセトン、アセチルセドレン(セドリルメチルケトン)、オキシセドラン(セドラノン、セドレノン)、アセチルカリオフィレン、イソロンギホラン(イソロンギホランケトン)、ヌートカトン、ヨノン、プソイドヨノン、メチルヨノン、アリルヨノン、イロン、ダマスコン、ダマセノン、イソダマスコン、1-(3,3-ジメチル-6(1)-シクロヘキセン-1-イル)-ペンター-4-エン-1-オン(ダイナスコン)、トリメチルシクロヘキセニルブテノン(イリトン; IFF商品名)等が挙げられる。好ましくは、ヨノン、ダマスコン、ダマセノン、イソダマスコン、1-(3,3-ジメチル-6(1)-シクロヘキセン-1-イル)-ペンター-4-エン-1-オン(ダイナスコン)である。

#### 【0035】



脂肪族鎖状ケトン類としては、アセトイン、ジアセチル、メチルアミルケトン、エチルアミルケトン、2-ペンタノン、3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、3-オクタノン、2-ノナノン、3-ノナノン、2-ウンデカノン、メチルイソプロピルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルノニルケトン、メチルヘプテノン、エチルイソアミルケトン、2-トリデカノン、メシチルオキサイド、ブチリデンアセトン、メチルヘプタジエノン、メチルヘプテノン、ジメチルオクテノン、メチレンテトラメチルヘプタノン（コアボン；IFF商品名）、5-ヒドロキシ-4-オクタノン（ブチロイン）、3-ヒドロキシメチル-2-ノナノン、2, 3-ペンタンジオン、2, 3-ヘキサンジオン、3, 4-ヘキサンジオン、2, 3-ヘプタンジオン、アセチルイソバレイル、2-ブチル-1, 4-ジオキサスピロ〔4. 4〕ノナン（ジャスモン；Henkel商品名）、2, 2, 5, 5-テトラメチル-4-イソプロピル-1, 3-ジオキサン等が挙げられる。

#### 【0036】

脂肪族環状ケトン類としては、アミルシクロペンタノン、アミルシクロペンテノン、2-シクロペンチルシクロペンタノン、ヘキシルシクロペンタノン、ブチルシクロペンタノン、マルトール、エチルマルトール、2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフラノン、4, 5-ジメチル-3-ヒドロキシ-5H-フラン-2-オン（シュガーラクトン；曾田香料（株）商品名）、o-t-ブチルシクロヘキサノン、p-t-ブチルシクロヘキサノン、アミルシクロペンタノン、ヘプチルシクロペンタノン、ジヒドロジャスモン、シス-ジャスモン、イソジャスモン、トリメチルペンチルシクロペンタノン、3-メチル-5-（2, 3, 3-トリメチル-3-シクロペンテニル）-3-ペンテン-2-オン（サンデックス；Givaudan-Roure商品名）、シクロテン、3, 5-ジメチル-1, 2-シクロペンタジオン、3, 4-ジメチル-1, 2-シクロペンタジオン、3, 3-ジメチルシクロヘキシルメチルケトン、1-アセチル-3, 3-ジメチル-1-シクロヘキセン、2-sec-ブチルシクロヘキサノン、3-メチル-5-プロピル-2-シクロヘキセノン、クリプトン、p-t-ペンチルシクロヘキサノン、2, 3, 5-トリメチル-4-シクロヘキセニル-1-メチルケトン（メチルシクロシトロン

; I F F商品名)、ネロン、4-シクロヘキシル-4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキセニルシクロヘキサノン、2, 4-ジ-tert-ブチルシクロヘキサノン(シクロウッド; 高砂香料工業(株)商品名)、3-メチル-4-(2, 4, 6-トリメチル-3-シクロヘキセニル)-3-ブテン-2-オン(メチルイリトン; I F F商品名)、アリルヨノン、2, 6, 6-トリメチル-2-シクロヘキサノール, 4-ジオン、2-アセチル-3, 3-ジメチルノルボルナン、6-エチリデンオクタヒドロ-5, 8-メタノ-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(フロレックス; I F F商品名)、4-メチルトリシクロ[6. 2. 1. 02. 7]ウンデカン-5-オン(プリカトン; Firmenich商品名)、6, 7-ジヒドロ-1, 1, 2, 3, 3-ペンタメチル-4(5H)-インダノン(カシュメラン; I F F商品名)、4(5)-アセチル-7, 7, 9-トリメチルビシクロ[4. 3. 0]-1-ノネン(アトリノン; Henkel商品名)、アセチルイソプロピルメチルビシクロオクテン、4-シクロヘキシル-4-メチル-2-ペンタノン、p-メンテン-6-イルプロパノン(ネロン; Givaudan-Roure商品名)、2, 2, 5-トリメチル-5-ペンチルシクロペンタノン、エトキシビニルテトラメチルシクロヘキサノン、ジヒドロペンタメチルインダノン、7-アセチル-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロ-1, 1, 6, 7-ナフタレン(イソ・イー・スーパー; I F F商品名)、2, 6, 7-トリメチル-1-アセチル-2, 5, 9-シクロデカトリエン(トリモフィクス; I F F商品名)、アセチルセドレン[エタノン, 1-(2, 3, 4, 7, 8, 8a-ヘキサハイドロ-3, 6, 8, 8-テトラメチル-1H-3a, 7-メタノアズレン-5-イル)-]β-メチルナフチルケトン等が挙げられる。

好ましくは、7-アセチル-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロ-1, 1, 6, 7-ナフタレン(イソ・イー・スーパー; I F F商品名)である。

#### 【0037】

成分(B)(iv)の含有量は、香料組成物中0.001~80重量%、好ましくは、0.01~50重量%、特に好ましくは、0.1~30重量%である。

#### 【0038】

成分 (B) (v) アルデヒド類としては、総炭素数 5 ～ 14 のアルデヒド類、例えば次の式 (4)

【0039】



【0040】

(式中、 $R^9$ は炭素数 4 ～ 13 の炭化水素基であって、炭素-炭素結合の間に酸素原子又は窒素原子が挿入されていてもよい直鎖、分岐鎖又は環状の基を示す) で表される化合物が挙げられる。

【0041】

$R^9$ で示される基としては、直鎖、分岐鎖又は環状の炭化水素基及び炭素-炭素結合の間に酸素原子又は窒素原子が挿入された直鎖、分岐鎖又は環状の炭化水素基を有する基が挙げられる。ここで、炭化水素基には飽和及び不飽和のものが含まれ、環状炭化水素には、飽和、不飽和及び芳香族の環状炭化水素基が含まれる。また、炭素-炭素結合の間に挿入される原子としては、酸素原子、窒素原子が挙げられるが、酸素原子が好ましい。酸素原子を含む好ましい結合形態は鎖状エーテル及び環状エーテルを含むエーテル結合である。

【0042】

$R^9$ の好ましい例としては、アルキル基、アルケニル基、環状炭化水素基、環状炭化水素基-アルキル基、環状炭化水素基-アルケニル基、芳香族炭化水素基、芳香族炭化水素-アルキル基、芳香族炭化水素-アルケニル基、モノ又はテルペン系基で挙げられる。

【0043】

成分 (B) (v) アルデヒド類の例としては、ウンデセナール、ヘプタナール、オクタナール、ウンデカナール、ドデカナール、2-メチルウンデカナール、シトラール、ゲラニアル、ネラール、シトロネラール、3,7-ジメチルオクタナール (テトラヒドロシトラール)、ヒドロキシシトロネラール、メトキシシトロネラール、 $\alpha$ -メチレンシトロネラール (ベルガマル; IFF 商品名)、ペリラルデヒド、メトキシジヒドロシトロネラール、シトロネリルオキシアセトアルデヒド、ゲラニルオキシアセトアルデヒド、ミルテナール、カリオフィレ

ンアルデヒド、3-エトキシ-4-ヒドロキシ-ベンズアルデヒド、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアルデヒド等が挙げられる。好ましくは、ウンデセナール、ヘプタナール、オクタナール、ウンデカナール、ドデカナール、2-メチルウンデカナールである。

#### 【0044】

成分(B) (v) の含有量は、香料組成物中0.001~80重量%、好ましくは0.01~70重量%、特に好ましくは0.1~50重量%である。

#### 【0045】

これらの成分(B)は、1種又は2種以上を用いてもよい。また、成分(B)の含有量は、香り立ち、嗜好性の向上の観点から、香料組成物中0.001~80重量%が好ましい。

#### 【0046】

成分(C) 総炭素数5~15の炭化水素としては、テルペン系炭化水素類、例えば $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、カンフェン、ミルセン、ジヒドロミルセン、リモネン、ジペンテン、テルピネン、テルピノーレン、カレン、アロオシメン、オシメン、 $\alpha$ -フェランドレン、p-サイメン、 $\beta$ -カリオフィレン、 $\beta$ -ファルネセン、ビザボレン、セドレン、カジネン、バレンセン、ツヨプセン、ダアイエン、ロンギホレン等が挙げられる。好ましくは、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、リモネンである。

#### 【0047】

これら成分(C)は、1種以上を用いてもよいが2種以上を用いるのが好ましい。成分(C)の香料組成物中の含有量は、用いる成分の種類、組み合わせによって異なるが、酸臭マスキングに十分な量と他の素材とのバランス、さらに、香り立ち、嗜好性の向上の点から、0.001~90重量%、さらに0.01~70重量%、特に0.1~40重量%が好ましい。

#### 【0048】

本発明香料組成物には、前記成分以外に成分(D) 硫黄含有化合物を含有させるのが、香り立ちの良さを引き立て、フレッシュ感を向上させ、香りの質感を明瞭にする点から好ましい。当該硫黄化合物としては、チオール化合物、スルフィ

ド化合物、ジスルフィド化合物、チオアルデヒド化合物、環状チオエーテル化合物等の有機硫黄化合物が挙げられる。具体例としては、プロピルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、2-メチル-3-ブタンチオール、アリルメルカプタン、イソアミルメルカプタン、チオゲラニオール、リモネンチオール、8-メルカプトメントン（スルフォックス）、フェニルメルカプタン、o-チオクレゾール、2-エチルチオフェノール、2-ナフチルメルカプタン、フルフリルメルカプタン、2-メチル-3-フランチオール、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、ジメチルトルスルフィド、メチルプロピルジスルフィド、メチルプロピルトリスルフィド、プロピルジスルフィド、ジプロピルトリスルフィド、ジアリルトリスルフィド、ジアリルジスルフィド、ジブチルスルフィド、メチオノール、3-メチルチオ-1-ヘキサノール、メチオナール、メントスリフィド、ジチオスピロラクトン、フルフリルメチルスルフィド、2-メチル-5-メチルチオフラン、メチルフリルジスルフィド、フルフリルジスルフィド、チオフエン、テトラヒドロチオフエン、3-チオフエンカルボキシアルデヒド、5-メチル-2-チオフエンカルボキシアルデヒド、テトラヒドロチオフエン-3-オン、トリチオアセトン、2-メチル-4-プロピル-1, 3-オキサチアン、チオグリコール酸、エチルチオ酢酸メチル、メチルチオ酢酸エチル、2-メチルメルカプトプロピオン酸、パイナップルメルカプタン、3-メチルチオプロピオン酸エチル、チオ酢酸エチル、チオ酢酸フルフリル、チオプロピオン酸フルフリル、チオ酪酸メチル、メチルメタンチオスルフォネート、イソチオシアン酸アリル、イソチアン酸ベンジル、チアルジン、2-メチル-4-プロピル-1, 3-オキサチアン、p-メンタン-8-チオール-3-オン、p-メンテン-8-チオール、 $\beta$ -メチルチオプロピオン酸メチル等が挙げられる。

#### 【0049】

当該硫黄化合物の香料組成物中の含有量は、酸臭マスキングに十分な量と他の素材とのバランスの点から0.00001～1重量%、さらに0.0001～0.5重量%、特に0.0002～0.4重量%が好ましい。

#### 【0050】

さらに本発明の香料組成物には、1-(2-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシ

) -2-ブタノール、ドデカヒドロ-3a, 6, 6, 9a-テトラメチルナフト [2. 1-b] フラン、2-エトキシナフタレン、2-メトキシナフタレン、1H-3a, 7-メタノアズレン、オクタヒドロ-6-メトキシ-3, 6, 8, 8-テトラメチル-, [3R-(3 $\alpha$ , 3a $\beta$ , 6 $\beta$ , 7 $\beta$ , 8a $\alpha$ )]、2-オキシビシクロ [2. 2. 2] オクタン, 1, 3, 3-トリメチル-, 3, 7-ジメチル-2, 6-オクタジエンニトリル-, 4, 4a, 5, 9b-テトラヒドロインデノ [1, 2d] -1, 3-ジオキシン、テトラヒドロ-4-メチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)-2H-ピラン、シクロヘキサノール、3-(5, 5, 6-トリメチル ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル)-シクロヘキサノール、2-トリデセンニトリル、2-メトキシ-4-アリルフェノール、3-メチル-5-フェニル-1-ペンタノール、1-(2-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)-2-ブタノール、2-メチル-4-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オールを含有させることができる。香りの特徴付ける観点から、これらの含有量は、香料組成物中0.001~50重量%が好ましい。

この他、本発明の香料組成物には、アルコール類、多価アルコール類、エーテル類を含有させることができる。

#### 【0051】

本発明は、前記の香料組成物を含有する毛髪化粧料とすることができる。本発明の香料組成物は、高温条件下における長期安定性に優れるとともに、酸性の毛髪化粧料特有の臭いをマスキングするので、酸性毛髪化粧料、好ましくはpH1~5、より好ましくはpH2~4（特に3~4）の毛髪化粧料用の香料組成物として有用である。当該pH1~5の本発明の毛髪化粧料としては、pH1~5の毛髪洗浄料、リンス、トリートメント、コンディショナー、ヘアパック、ヘアクリーム、スタイリング剤、ヘアトニック、育毛剤、ヘアコロン、ヘアマニキュア等が挙げられる。このうち、シャンプー、コンディショニングシャンプーなどの毛髪洗浄料、ヘアリンス等の洗い流して使用するものが好ましい。なお、pH1~5（25℃）の毛髪化粧料とは、毛髪化粧料の原液を水で20倍希釈した場合のpHが1~5である毛髪化粧料である。

## 【0052】

pH 1～5 の毛髪化粧料は、pH を 1～5 に調整する以外は、通常の毛髪化粧料と同様の組成にすればよい。従って、例えば毛髪洗浄料の場合には、洗浄成分である界面活性剤の他、必要に応じて油剤、コンディショニング剤、保湿剤、増粘剤、粘度調整剤、乳濁剤、色素、安定化剤、紫外線吸収剤、防腐剤、pH 調整剤等が配合される。ここで界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。アニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルケニルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩等が挙げられ、特に、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩の硫酸系アニオン界面活性剤；スルホコハク酸アルキルエステル塩、ポリオキシアルキレンスルホコハク酸アルキルエステル塩、高級脂肪酸塩、アルカンスルホン酸塩等のスルホン酸系 (sulfonates) 及びカルボン酸系 (carboxylates) のものが挙げられる。

## 【0053】

非イオン界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシアルキレンソルビット脂肪酸エステル類、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル類、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシアルキレン（硬化）ヒマシ油類、シヨ糖脂肪酸エステル類、ポリグリセリンアルキルエーテル類、ポリグリセリン脂肪酸エステル類、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグリコシド類等が挙げられる。このうち、アルキルグリコシド類、ポリオキシアルキレン (C<sub>8</sub>～C<sub>20</sub>) 脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、脂肪酸アルカノールアミドが好ましい。脂肪酸アルカノールアミドとしては、炭素数 8～18、特に炭素数 10～16 のアシル基を有するものが好ましい。また、脂肪酸アルカノールアミドとしては、モノアルカノールアミド、ジアルカノールアミドのいずれでもよく、炭素数 2～3 のヒドロキシアルキル基を有するものが好ましく、例えばオレイン酸ジエタノールアミド、パーム核油脂肪酸ジエタ

ノールアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、ラウリン酸イソプロパノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド等が挙げられる。

#### 【0054】

両性界面活性剤としては、ベタイン系界面活性剤等が挙げられる。このうち、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルベタイン等のベタイン系界面活性剤がより好ましく、脂肪酸アミドプロピルベタインが特に好ましい。脂肪酸アミドプロピルベタインは、炭素数8～18、特に炭素数10～16のアシル基を有するものが好ましく、特にラウリン酸アミドプロピルベタイン、パーム核油脂肪酸アミドプロピルベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン等が好ましい。

#### 【0055】

当該界面活性剤は毛髪化粧料中に1～50重量%、さらに8～30重量%、特に10～22重量%含有するのが好ましい。

カチオン界面活性剤としては、モノ長鎖アルキル四級アンモニウム塩が好ましく、具体的には、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化アラキルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム等が挙げられ、特に塩化ベヘニルトリメチルアンモニウムが好ましい。また、カチオン界面活性剤は、三級アミンと後述の有機酸を配合することにより形成されるものであってもよい。

#### 【0056】

油分としては、高級アルコール、ラノリン類、流動パラフィン、高級脂肪酸、エステル油、シリコーン類が挙げられる。ここでシリコーン類としては、例えば以下に示すものが挙げられる。

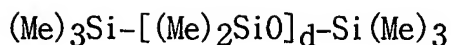
#### 【0057】

(1) ジメチルポリシロキサン

例えば下記一般式で表されるものが挙げられる。

#### 【0058】





【0059】

〔式中、Meはメチル基を示し、dは3～20000の数を示す。〕

【0060】

## (2) アミノ変性シリコーン

各種のアミノ変性シリコーンが使用できるが、特に平均分子量が約3000～100000の、アモジメチコーン (Amodimethicone) の名称でCTFA辞典 (米国, Cosmetic Ingredient Dictionary) 第3版中に記載されているものが好ましい。このアミノ変性シリコーンは水性乳濁液として用いるのが好ましく、市販品としては、SM8704C (東レ・シリコーン社製)、DC929 (ダウ・コーニング社製) 等が挙げられる。

【0061】

## (3) その他のシリコーン類

上記以外に、ポリエーテル変性シリコーン、メチルフェニルポリシロキサン、脂肪酸変性シリコーン、アルコール変性シリコーン、アルコキシ変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、フッ素変性シリコーン、環状シリコーン、アルキル変性シリコーン等が挙げられる。

【0062】

当該油分は、毛髪洗浄料中に0.05～10重量%、さらに0.1～5重量%、特に0.3～2重量%含有するのが好ましい。

【0063】

コンディショニング剤としては、カチオン性ポリマーが好ましい。カチオン性ポリマーとしては、例えばカチオン化セルロース誘導体、カチオン性澱粉、カチオン化グアーガム誘導体、ジアリル四級アンモニウム塩のホモポリマー、ジアリル四級アンモニウム塩／アクリルアミド共重合体、四級化ポリビニルピロリドン誘導体、ポリグリコールポリアミン縮合物、ビニルイミダゾリウムトリクロライド／ビニルピロリドン共重合体、ヒドロキシエチルセルロース／ジメチルジアリルアンモニウムクロライド共重合体、ビニルピロリドン／四級化ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体、ポリビニルピロリドン／アルキルアミノアクリ

レート共重合体、ポリビニルピロリドン／アルキルアミノアクリレート／ビニルカプロラクタム共重合体、ビニルピロリドン／メタクリルアミドプロピル塩化トリメチルアンモニウム共重合体、アルキルアクリルアミド／アクリレート／アルキルアミノアルキルアクリルアミド／ポリエチレングリコールメタクリレート共重合体、アジピン酸／ジメチルアミノヒドロキシプロピルエチレントリアミン共重合体（米国サンドス社製カルタレチン）、特開昭53-139734号公報、特開昭60-36407号公報に記載されているカチオン性ポリマー等が挙げられ、特にカチオン化セルロース誘導体、カチオン化グアーガム誘導体が好ましい。

#### 【0064】

当該コンディショニング剤は、毛髪洗浄料中に0.05～5重量%、さらに0.1～3重量%、特に0.3～1重量%含有するのが好ましい。

#### 【0065】

本発明の毛髪洗浄料には、ツヤやまとまりといった毛髪の仕上がり感の向上のため、更に有機酸を配合することができる。有機酸としては、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、ポリカルボン酸等のカルボン酸、アルキルリン酸等が挙げられ、このうちカルボン酸、特にジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸が好ましい。ジカルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸等が挙げられ、ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシアクリル酸、オキシ酪酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等が挙げられる。なかでも $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸、特に乳酸、リンゴ酸が好ましい。

#### 【0066】

有機酸は2種以上を併用してもよく、またその含有量は、本発明の毛髪洗浄料中の0.05～10重量%が好ましく、更には0.1～5重量%、特に0.5～1重量%が好ましい。

#### 【0067】

本発明の毛髪洗浄料には、感触及び洗髪後のツヤ感の向上のため、更に芳香族アルコールを含有させてもよい。芳香族アルコールとしては、ベンジルアルコー

ル、ベンジルオキシエタノール、フェノキシエタノール等が挙げられ、特にベンジルアルコール、ベンジルオキシエタノールが好ましい。

#### 【0068】

芳香族アルコールは2種以上を併用してもよく、またその含有量は、本発明の毛髪洗浄料中の0.01～20重量%が好ましく、更には0.1～10重量%、特に0.5～5重量%が好ましい。

#### 【0069】

本発明のpH1～5の毛髪化粧料は、pHを1～5に調整する以外は通常の毛髪化粧料と同様にして製造できる。

#### 【0070】

##### 【実施例】

##### 実施例1

表1の組成の未賦香コンディショニングシャンプー（pH3.7）を調製し、これに表2、表3記載の香料組成物1～12を0.5重量%賦香し、コンディショニングシャンプーとした。それぞれの試料を50ml広口企画瓶PS-06（透明ガラス製）に20gずつはかり、50℃の保管庫に入れた。1カ月後にそのシャンプーの液面から香る香りを専門パネラー2名により以下の評価を行い、その評価の平均値を記載した。評価は酸臭のマスキング効果、安定性等を香りの拡散性、漂い方等を勘案して総合的な評価である。

評価基準として、

- 5：非常に優れている
- 4：優れている
- 3：製品として満足できるレベル
- 2：やや悪い
- 1：悪い

#### 【0071】

【表 1】

コンディショニングシャンプー組成物 (pH 3.7)

	(重量%)
ポリオキシエチレン (2) ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	11.0
ラウリル硫酸ナトリウム	5.0
カチオン化グアーガム	0.3
リンゴ酸	0.75
乳酸	0.1
塩化ナトリウム	0.2
ベンジルアルコール	0.5
ココイルモノエタノールアミド	1.0
ジメチコーン (粘度: 10万cps)	0.5
アモジメチコーン	0.1
ミリスチルアルコール	1.0
セタノール	0.5
エチレングリコールジステアレート	3.0
カチオン化ヒドロキシエチルセルロース	0.3
グリセリン	1.0
水酸化ナトリウム	pH 3.7 になる量
イオン交換水	バランス

【0072】

【表 2】

タイプ	成分名	香料1	香料2	香料3	香料4	香料5	香料6	香料7
A:MUSK	ムスクケトン	0	3	3	3	3	3	3
A:MUSK	ガラクソライド	0	93	93	93	93	93	93
B-i:ESTER	シス-3-ヘキセニルサリシレート	0	0	15	0	0	15	15
B-i:ESTER	エチル 2-メチルブチレート (DPG 10%)	0	0	5	0	0	5	5
B-i:ESTER	フルレート(エチルトリシクロデカニル カルボキシレート)	0	0	5	0	0	5	5
B-i:ESTER	トリシクロデセニルプロピオネート	0	0	20	0	0	20	20
B-i:ESTER	メチル サリシレート (DPG 10%)	0	0	5	0	0	5	5
B-ii:ESTER	o-tert-ブチル シクロヘキシルアセテート	0	0	15	0	0	15	15
B-iii:KETONE	ダマセノン	0	0	0	0.5	0	0	0.5
B-iii:KETONE	α-ダマスコン	0	0	0	1.5	0	0	1.5
B-iii:KETONE	β-イノン	0	0	0	20	0	0	20
B-iii:KETONE	メチルイノン-G	0	0	0	25	0	0	25
C:TERPENE	リモネン	0	0	0	0	25	0	25
溶剤	ジプロピレングリコール	350	244	191	207	229	164	117
	FORMULA * 注釈1	650	650	650	650	650	650	650
	総計(重量部)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

FORMULA \* 注釈1  
アルコール類を主とし、アルデハイド類・ジプロピレングリコール等の溶剤を含有する香料処方。

【0073】

【表3】

タイプ	成分名	香料8	香料9	香料10	香料11	香料12
X	ヘキシルアセテート	5	0	0	0	0
X	iso-アミルアセテート	2	0	0	0	0
X	インドール(DPG 10%)	5	0	0	0	0
A	ムスクケトン	3	0	3	3	3
A	ガラケソライド	185	0	185	185	185
B-i	フルテート	0	0	0	5	5
B-i	トリシクロデセニルプロピオネート	0	0	0	20	20
B-i	メチルサリシレート(DPG 10%)	0	0	0	5	5
B-i	シス-3-ヘキセニルサリシレート	0	0	0	15	15
B-i	エチル 2-メチルブチレート(DPG 10%)	0	0	0	5	5
B-ii	o-トブチル シクロヘキシルアセテート	0	0	0	15	15
B-iii	G-デカノラクトン	0	20	0	20	20
B-iv	ダマセノン	0.5	0	0	0.5	0.5
B-iv	d-ダマスコン	1.5	0	0	1.5	1.5
B-iv	β-イノン	20	0	0	20	20
B-iv	メチルイノン-G	25	0	0	25	25
B-v	α-メチル-1,3-ベンゾジオキソール-5-プロパナール	0	0	10	10	10
B-v	デカナール(DPG 10%)	0	0	2	2	2
B-v	ドデカナール(DPG 10%)	0	0	1	1	1
B-v	ヘキシルシンナミックアルデハイド	0	0	90	90	90
B-v	α-メチル-4-(1-メチルエチル)-ベンゼンプロパナール	0	0	15	15	15
B-v	p-トブチル-α-メチルヒドロキシナミックアルデヒド	0	0	140	140	140
C	リモネン	25	0	0	25	25
D	p-メンタン-8-チオール-3-オン(1% DPG)	0	0	0	0	1
エーテル	ドデカハイドロ-3a,6,9a-テトラメチル-ナフト[2.1-b]フラン	0	0	0	0	0.3
	FORMULA ** 注釈2	340	340	340	340	340
溶剤	ジプロピレングリコール	388	640	402	57	55.7
	総計(重量部)	1000	1000	1000	1000	1000

FORMULA \*\* 注釈2  
アルコール類を主とし、ジプロピレングリコール等の溶剤を含有する香料処方。

【 0 0 7 4 】

結果を表 4 に示す。表中％は重量％。

【 0 0 7 5 】

【表 4】

## 安定性及びマスクング効果についての評価結果

		比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例3	比較例4	実施例6	実施例7	実施例8
表1の組成物	香料1	99.50%	0.50%						99.50%	99.50%			
	香料2		0.50%										
	香料3			0.50%									
	香料4				0.50%								
	香料5					0.50%							
	香料6						0.50%						
	香料7							0.50%					
	香料8								0.50%				
	香料9									0.50%			
	香料10										0.50%		
	香料11											0.50%	
	香料12												0.50%

経時変化	室温 1日 50℃ 1ヶ月後	1	3	3.5	4	3.5	4	5	4	2	4	5	5
		<1	2	3	4	3.5	3.5	4.5	1	2	3.5	4.5	4.5<
パフォーマンス (マスクング性能)		1	3	3.5	4	3.5	4	5	4	2	4	5	5



## 【0076】

表4に示したとおり、表1のコンディショニング組成物に、比較例1～4の香料組成物で賦香した場合と本発明の実施例1～8の香料組成物で賦香した場合と比較したところ、本発明品が経時的変化及びパフォーマンス（酸臭マスキング効果）において、顕著な効果が認められた。

例えば、実施例2の場合、本発明の香料組成物4を含んでいるため、50℃1ヶ月経過後の経時的変化が調製後1日の場合と同様「4」（優れている）であり、優れた高温における安定性を示している。また、実施例5の場合は、本発明の香料組成物7を含んでいるため、50℃1ヶ月経過後の経時的変化が、調製後1日の「5」から「4.5」であり、優れた高温における安定性を示している。

## 【0077】

## 実施例2 透明シャンプー

	(重量%)
ポリオキシエチレン（2）ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	10.0
ミリスチルアルコール	0.5
カチオン化ヒドロキシエチルセルロース	0.2
ラウリン酸アミドプロピルベタイン	0.5
ココイルモノエタノールアミド	0.3
リンゴ酸	0.75
グリセリン	1.0
イオン交換水	バランス

上記組成物（pH3.7）に、前記香料組成物7を0.5重量%になるように添加した透明シャンプーは、酸臭がなく、香りが長期間維持されていた。

## 【0078】

## 実施例3 抗フケシャンプー

	(重量%)
ポリオキシエチレン（2）ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	10.0
ラウリル硫酸ナトリウム	5.5
ミリスチルアルコール	1.0

セタノール	0.5
カチオン化ヒドロキシエチルセルロース	0.3
カチオン化グアーガム	0.3
ココイルモノエタノールアミド	0.5
ジメチコーン (重合度:2000)	0.5
ジメチコーン (重合度:200)	0.5
リンゴ酸	0.7
ベンジルオキシエタノール	0.5
エチレングリコールジステアレート	3.0
ココイルベンザルコニウムクロライド	0.5
グリセリン	1.0
塩化ナトリウム	0.2
イオン交換水	バランス

上記組成物 (pH3.7) に前記香料組成物7を0.5重量%になるように添加したシャンプーは、酸臭がなく、香りが長期間維持されていた。

#### 【0079】

#### 実施例4 コンディショナー

(重量%)

乳酸	4
ポリプロピレングリコール (分子量400)	1
塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム	1.7
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	
ベヘニルアルコール	5.1
メチルポリシロキサン (SH500-5000CS)	3
パルミチン酸イソプロピル	1
ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル	0.1
ベンジルオキシエタノール	0.3
ヒドロキシエチルセルロース	0.2
ポリエチレングリコール (分子量10万)	

48%水酸化ナトリウム

0.2

精製水

バランス

上記組成物 (pH3.3) に前記香料組成物7を0.5重量%になるように添加したコンディショナーは、酸臭がなく、香りが長期間維持されていた。

## 【0080】

実施例5 ヘアマニキュア

(重量%)

黒色401号	0.1
紫色401号	0.05
橙色205号	0.1
プロピレンカーボネート	16
エタノール	4
乳酸	3.5
液体苛性ソーダ	pH2.9に調整
ヒドロキシエチルセルロース	1.5
精製水	バランス

上記組成物に前記香料組成物7を0.5重量%になるように添加したヘアマニキュアは、酸臭がなく香りが長期間維持されていた。

## 【0081】

## 【発明の効果】

本発明香料組成物は、pH1～5の毛髪化粧品特有の臭いのマスキング効果に優れ、かつ高温条件下の長期安定性にも優れているので、これを配合した酸性毛髪化粧品は長期間良好な香りが維持される。

【書類名】 要約書

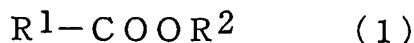
【要約】

【解決手段】 次の成分 (A) 及び (B)、又は (A) 及び (C)、又は (A)、(B) 及び (C) を含有し、pH1～5の毛髪化粧料に配合される香料組成物。

(A) ムスク類 0.1～70重量%、

(B) 下記 (i)～(v) から選ばれる化合物の1種以上 0.001～80重量%

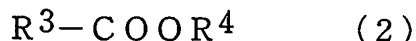
(i) 式 (1)



(式中、 $R^1$ は炭素数2～14の炭化水素基であって、炭素-炭素結合の間に酸素原子又は窒素原子が挿入されていてもよい直鎖、分岐鎖又は環状の基を示し； $R^2$ は炭素数1～15の炭化水素基であって、炭素-炭素結合の間に酸素原子又は窒素原子が挿入されていてもよい直鎖、分岐鎖又は環状の基を示す)

で表される化合物、

(ii) 式 (2)



(式中、 $R^3$ は水素原子又はメチル基を示し； $R^4$ は式 (2) 中のエステル基のエーテル結合の $\alpha$ -炭素又は $\beta$ -炭素が分岐鎖を有する炭化水素基又は環状炭化水素基を示す)

で表される化合物、

(iii) 環状又は鎖状骨格を有する総炭素数5～14のケトン化合物、

(C) 総炭素数5～15の炭化水素 0.01～90重量%。

【効果】 本発明香料組成物は、pH1～5の毛髪化粧料特有の臭いのマスキング効果に優れ、かつ高温条件下の長期安定性にも優れているので、これを配合した酸性毛髪化粧料は長期間良好な香りが維持される。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 3 4 1 0 4
受付番号	5 0 2 0 1 1 9 5 4 2 4
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 8 月 1 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 8月 9日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-234104

出願人履歴情報

識別番号

[000000918]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

1990年 8月24日  
新規登録  
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
花王株式会社